

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 11-111714

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-111714

(43) 【公開日】 平成 11 年 (1999) 4 月 23 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1999 (1999) April 23 days

(54) 【発明の名称】 シリコン系絶縁膜の製造方法

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF SILICON-BASED INSULATING FILM

(51) 【国際特許分類第 6 版】 H01L 21/316

(51) [International Patent Classification 6th Edition] H01L 2

21/312

21/76

1/316 21/312

21/768

8

| | | | |
|-------|-------------|-------|-----|
| 【F I】 | H01L 21/316 | X | 21/ |
| 312 | C | 21/90 | K |

| | | | | | |
|------|-------------|---|--------|---|------|
| 【FI】 | H01L 21/316 | X | 21/312 | C | 21/9 |
| 0 | K | | | | |

【審査請求】 未請求 |

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 4

[Number of Claims] 4

【出願形態】 OL

[Form of Application] OL

【全頁数】 7

[Number of Pages in Document] 7

(21) 【出願番号】 特願平 9-270732 |

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9-270732

(22) 【出願日】 平成 9 年 (1997) 10 月 3 日

(22) [Application Date] 1997 (1997) October 3 days

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 396020800

[Applicant Code] 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

[Name] JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORPORATION

【住所又は居所】 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

[Address] Saitama Prefecture Kawaguchi City Honmachi 4-1-8

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 内田 恭敬 |

[Name] Uchida Takashi Takashi

【住所又は居所】 山梨県北都留郡上野原町八ツ沢 2 5 2 5

[Address] Yamanashi Prefecture Kitatsuru-gun Uenohara-machi eight ツ Taku 2525

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

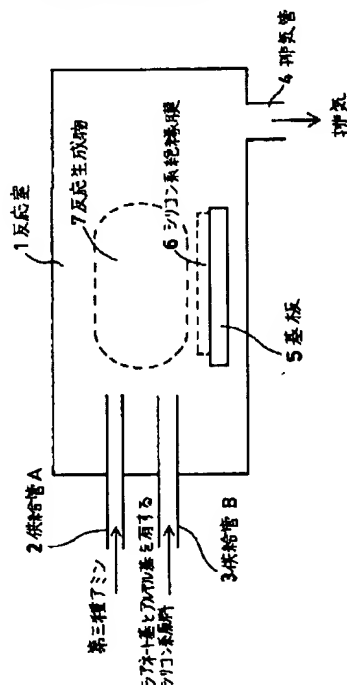
(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【課題】 シリコン系絶縁膜の製造方法に関し、OH基およびOH基を取り込む水素を含まない低誘電率の絶縁膜を低温形成するとともに、耐酸素プラズマ性および吸湿性のない低誘電率のシリコン系絶縁膜を形成することを目的とする。

【解決手段】 反応容器中にシアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料と第三種アミンを含む混合ガスあるいは液体を導入して反応させ、低誘電率シリコン系絶縁膜を基板上に堆積する構成をもつ。

本発明の原理説明図



【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応室中にシアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料および第三種アミンとを含む混合ガスあるいは液体を導入して反応させ、低誘電率シリコン系絶縁膜を基板上に堆積するシリコン系絶縁膜の製造方法。

【請求項2】 シアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料は、アルキル・シリル・イソシアネート、またはアルキル・シリル・イソシアネートとテトラ・イソシアネート・シランの混合物であって、第3種アミンはトリ・アルキル・アミンであり、基板上に堆積するシリ

[Problem] In regard to manufacturing method of silicon-based insulating film, as insulating film of low dielectric constant which does not include hydrogen which takes in OH group and OH group the low temperature is formed, it designates that silicon-based insulating film of low dielectric constant which does not have oxygen plasma resistance or moisture absorption is formed as object.

[Means of Solution] Introducing mixed gas or liquid which includes silicon-based starting material and the third kind amine which possess cyanate group and alkyl group in reactor reacting, it has constitution which accumulates low dielectric constant silicon-based insulating film on the substrate.

【Claim(s)】

【Claim 1】

【Claim 2】 As for silicon-based starting material possessing cyanate group and alkyl group, being a blend of the $\text{R}_3\text{Si-N=C=N-R}'$ silyl isocyanate, or alkyl silyl isocyanate and tetra isocyanate silane, as for 3rd kind amine it is a tri alkyl amine, manufacturing method of silicon-based insulating film

コン系絶縁膜は炭素またはアルキル基を含み、水酸基を含まない低誘電率の二酸化シリコン薄膜であることを特徴とする請求項1に記載のシリコン系絶縁膜の製造方法。

【請求項3】 シアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料および第三種アミンとを含む混合ガスあるいは液体を反応させて基板上に低誘電率のシリコン系絶縁膜を堆積し、堆積した低誘電率シリコン系絶縁膜を弗化処理することで弗素と炭素もしくはアルキル基を含有する低誘電率シリコン系絶縁膜を形成するシリコン系絶縁膜の製造方法。

【請求項4】 弗化処理を行う原料は弗酸または弗化アシルであって、膜中に残留させたシアネート基を弗素に置換することを特徴とする請求項3に記載のシリコン系絶縁膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大規模集積回路装置の多層配線等において、配線間寄生容量を低減するために使用する低誘電率シリコン系絶縁膜を低温形成するシリコン系絶縁膜の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 大規模集積回路装置の多層配線等において配線間寄生容量を低減するために使用する低誘電率シリコン系絶縁膜は、例えば、有機シランを使用してSOG膜として形成している。従来のSOG膜は其中にあるシリコン-炭素結合のために電子分極および膜自体の密度低下のために低誘電率の膜になると考えられる。しかし、メチル基等の反応基とシリコンとの結合のようなシリコン-炭素結合では、有機反応基は炭素と酸素の反応性が高いためにLSI製造工程で用いられる酸素プラズマに対して安定でない。さらに、SOG膜は有機溶媒に溶かして状態で塗布して薄膜を形成しているため、膜中に残留する水酸基(OH)等を除去するため450°C程度の熱処理が必要になる。

【0003】 また、低誘電率のシリコン系絶縁膜を低温形成する方法として、テトラ・メチル・シラン(Si(CH₃)₄)

which is stated in the Claim 1 which designates that it is a silicon dioxide thin film of low dielectric constant to which the silicon-based insulating film which is accumulated on substrate includes carbon or the alkyl group, does not include hydroxy group as feature.

[Claim 3]

[Claim 4] As for starting material which does fluoridation treatment being a hydrofluoric acid or fluoridation acyl, manufacturing method of silicon-based insulating film which it states in the Claim 3 which designates that it substitutes cyanate group which remains in the membrane in fluorine as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention is something regarding manufacturing method of silicon-based insulating film which the low dielectric constant silicon-based insulating film which is used in order to decrease parasitic capacitance between metallization in multilayer metallization etc of large scale integrated circuit equipment, low temperature is formed.

[0002]

[Prior Art] Using for example, organosilane, it forms low dielectric constant silicon-based insulating film which is used in order to decrease the parasitic capacitance between metallization in multilayer metallization etc of large scale integrated circuit equipment, as the SOG film. conventional SOG film is thought that because of silicon-carbon bond which is in that for density decrease of electron polarization and membrane itself it becomes membrane of the low dielectric constant. But, with silicon-carbon bond like connection with methyl group or other reacted group and silicon, as for organic reacting group it is not a stability vis-a-vis oxygen plasma which because the reactivity of carbon and oxygen is high is used with LSI production step. Furthermore, as for SOG film melting in organic solvent, applying with the state, because it forms thin film, in order to remove hydroxy group (OH) etc which, remains in membrane thermal processing of 450 °C extent becomes necessary.

[0003] In addition, disassembling tetra * methyl * silane (Si(CH₃)₄) and oxygen in plasma the low temperature is formed

$\text{CH}_3)_4$)と酸素をプラズマに分解してシリコン-メチル結合を含むシリコン酸化膜を堆積する方法も試みられているが、膜中にテトラ・メチル・シランの重合体および水などが含まれ、これを取り除くため450°C程度で加熱して除去する必要がある。

[0004] また、シリコン系絶縁膜にシリコン膜中に弗素を添加することにより誘電率3.3まで比誘電率を下げるができる。この場合、弗素の濃度を増やしていくと弗素濃度が増えるに従って弗素添加シリコン酸化膜中の吸湿性が増し、そのために膜中にOH結合が形成され、絶縁膜の不安定性の原因となる。

[0005] あるいは、フロロカーボンなどの弗素樹脂薄膜、アモルファスカーボン膜などの炭素系絶縁膜を使用することにより、比誘電率が2に近い絶縁膜を堆積することが可能であるが、これらの絶縁膜は耐熱性が乏しく、酸素プラズマに対しても不安定である。

[0006]

[発明が解決しようとする課題] 従来の低誘電率のシリコン系絶縁膜の製造方法は、上記のように、酸素プラズマ処理に対して不安定であった。あるいは、製造された膜中にO-H結合もしくは水素が存在し、集積回路の特性を不安定にする要因になっていた。

[0007] 本発明は、OH基およびOH基を取り込む水素を含まない低誘電率の絶縁膜を低温形成するとともに、耐酸素プラズマ性および吸湿性のない低誘電率のシリコン系絶縁膜を形成するシリコン系絶縁膜の製造方法を提供することを目的とする。

[0008]

[課題を解決するための手段] テトラ・イソシアネート・シランは原料中に水素を含まないために原理的に水素を含まない膜を堆積でき、その構造中に存在するN-C結合の強いダイポールモーメントをもち、同様のダイポールモーメントをもつ第三種アミン(トリ・メチル・アミン($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)等のアルキル・アミン)と低温で反応して、高品質の二酸化シリコン膜を堆積できる。この原料には水素が存在するが、それはC-Hの形で強い結合によって結ばれていて低温では分解されないため、OH-基を生成することはほとんどない。

[0009] さらに、アルキル・シリル・イソシアネー

silicon-based insulating film of low dielectric constant as method which, also the method which accumulates silicon oxide film which includes silicon - methyl connection is tried, but in order polymer and water etc of tetra * methyl * silane are included in film, to remove this, heating with 450 °C extent, it is necessary to remove.

[0004] In addition, it is possible to lower dielectric constant to inviting ratio 3.3, by adding fluorine in silicon film in silicon-based insulating film. In this case, when concentration of fluorine is increased, fluorine concentration increases following, moisture absorption in fluorine addition silicon oxide film increases, OH connection is formed in membrane because of that, becomes the cause of instability of insulating film.

[0005] Or, it is possible to accumulate insulating film where dielectric constant is close to the 2 by using fluorocarbon or other fluororesin thin film, amorphous carbon membrane or other carbonaceous insulating film, but these insulating film heat resistance are scanty, it is a unstable vis-a-vis oxygen plasma.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] Manufacturing method of silicon-based insulating film of conventional low dielectric constant, as description above, was the unstable vis-a-vis oxygen plasma treatment. Or, O - H connection or hydrogen existed in membrane which is produced had become factor which designates characteristic of integrated circuit as unstable.

[0007] This invention as insulating film of low dielectric constant which does not include hydrogen which takes in OH group and OH group low temperature is formed, designates that manufacturing method of silicon-based insulating film which forms silicon-based insulating film of low dielectric constant which does not have oxygen plasma resistance or moisture absorption is offered as object.

[0008]

[Means to Solve the Problems] Tetra * isocyanate * silane be able to accumulate film which does not include the hydrogen in principle because hydrogen is not included in starting material, reacting with third kind amine (tri * methyl * amine ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$) or other alkyl * amine) and low temperature which have the similar dipole moment with dipole moment where N - C connection which exists in structure is strong, can accumulate silicon dioxide film of high quality. hydrogen exists in this starting material, but because that is not disassembled being tied by strong connection in form of C - H, with the low temperature, for most part there are not times when it forms OH-group.

[0009] Furthermore, as for alkyl * silyl * isocyanate not only i

トは上記のN-C結合を含むシアネート基を含むだけでなく、誘電率を低下させる効果もあると考えられるメチル基等のアルキル基を含むため、トリ・アルキル・アミンを用いてシアネート基のみを反応させシリコンとメチル基の結合を残したまま、OH基を含まないシリコン酸化膜を形成できる。|

【0010】さらに、膜中に残留するシアネート基の量を制御して、これを弗素と反応・置換させて、シリコン-メチル結合およびシリコン-弗素結合の双方を有する低誘電率の二酸化シリコン膜を形成できる。また、メチル基および弗素の両方を含ませて膜の低誘電率化を行うことにより、一方のみで製膜する場合に必要な多量のメチル基もしくは多量の弗素を含むことなく低誘電率化できる。そのため、耐酸素プラズマ性および耐湿性のあるすぐれた低誘電率シリコン系絶縁膜を低温形成できる。

【0011】本発明は、反応室中にシアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料および第三種アミンとを含む混合ガスあるいは液体を導入して反応させ、低誘電率シリコン系絶縁膜を基板上に堆積するようにした。

【0012】図1は本発明の原理説明図である。図1において、1は反応室（反応容器）であって、水素を含まないシリコン系原料と第三種アミンを反応させ、シリコン系絶縁膜を基板5上に堆積するものである。

【0013】2は供給管Aであって、第三種アミンを供給するものである（第三種アミンとしては、例えば、トリ・メチル・アミン、トリ・エチル・アミン、トリ・ブチル・アミン、トリ・プロピル・アミン等のトリ・アルキル・アミン、あるいはトリ・フルオロメチル・アミン、トリ・フルオロエチル・アミン等のトリ・アルキル・アミンの水素をハロゲンで置換したもの等である）。

【0014】3は供給管Bであって、シアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料を供給するものである（例えば、アルキル・シリル・イソシアネート、またはアルキル・シリル・イソシアネートとテトラ・イソシアネート・シランの混合体）。

【0015】4は排気管である。5は基板であって、反応室1で生成された反応生成物7を堆積し、シリコン系絶縁膜を形成する基板である。|

【0016】6はシリコン系絶縁膜であって、低誘電率のシリコン系絶縁膜である。7は反応生成物である。図1の構成において、シアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料と第三種アミンをガスにより直接にもし

including cyanate group which includes above-mentioned N - C connection, dielectric constant because methyl group or other alkyl group which is thought that there is also an effect which decreases is included, only cyanate group reacting making use of tri * alkyl * amine, silicon oxide film which does not include way and OH group which leave connection of the silicon and methyl group can be formed.

[0010] Furthermore, controlling quantity of cyanate group which remains in the film, fluorine and reaction * substituting this, it can form silicon dioxide film of low dielectric constant which possesses both parties of silicon - methyl connection and silicon - fluorine connection. In addition, making both of methyl group and fluorine include, the permittivity reduction it is possible without methyl group of large amount which is necessary to case where only film manufacture it does on one hand by doing the permittivity reduction of film, or including fluorine of large amount. Because of that, low dielectric constant silicon-based insulating film which is oxygen plasma resistance and moisture resistance and is superior can be formed low temperature.

[0011]

[0012] Figure 1 is principle explanatory diagram of this invention. In Figure 1, 1 being a reaction chamber (reactor), silicon-based starting material and third kind amine which do not include hydrogen reacting, is something which accumulates silicon-based insulating film on substrate 5.

[0013] As for 2 being a supply pipe A, (As 3rd kind amine, it is something etc which substitutes the hydrogen of for example, tri * methyl * amine, tri * ethyl * amine, tri * butyl * amine, tri * propyl * amine or other tri * alkyl * amine, or tri * fluoromethyl * amine, tri * fluoro ethyl * amine or other tri * alkyl * amine with halogen.) which is something which supplies third kind amine.

[0014] 3 being a supply pipe B, is something which supplies silicon-based starting material which possesses cyanate group and alkyl group, (mixture of for example, alkyl * silyl * isocyanate, or alkyl * silyl * isocyanate and tetra * isocyanate * silane).

[0015] 4 is degassing tube. It is a substrate where 5 being a substrate, accumulates reaction product 7 which is formed with reaction chamber 1, forms silicon-based insulating film.

[0016] 6 being a silicon-based insulating film, is silicon-based insulating film of low dielectric constant. 7 is reaction product. At time of constituting Figure 1, silicon-based starting material and third kind amine which possess cyanate group and alkyl

くはその蒸気をキャリアガスを使用して反応室に導入する。あるいは、シアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料と第三種アミンの双方もしくは一方の液体を直接に反応室に導入する。そして、供給管A(2)から供給された第三種アミンと供給管B(3)から供給されたシアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料とが反応室1において反応し、反応生成物7が生成される。そして反応生成物7が基板5に堆積されて低誘電率のシリコン系絶縁膜6が低温生成される。

【0017】本発明によれば、OH基およびOH基を取り込む反応性のある水素を含まない低誘電率の絶縁膜を低温形成することができる。また、耐酸素プラズマ性および吸湿性のない低誘電率シリコン系絶縁膜を形成できる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明によれば、常圧ホットウォール型CVD装置を用いて堆積温度100°C程度の低温でメチル基を含む二酸化シリコン薄膜を堆積できる。本発明の方法により生成された二酸化シリコン系の絶縁膜では、膜中の炭素はシリコンに対して30%まで変化できることをオージェ電子分光法により確認した。また、フーリエ変換赤外分光法の測定結果から膜中のメチル基はシリコンと結合していることを確かめた(図7参照)。また電気容量測定から比誘電率が約3.5であることを確かめた。また、本発明によれば本発明の方法により堆積したシリコン系絶縁膜を弗素処理により膜中のシアネート基を除去・置換した膜において比誘電率が3.2まで低下できる。|

【0019】以下にその実施の形態を説明する。図2は本発明の実施の形態1である。第3種アミンとしてトリ・メチル・アミン等のアミン系ガスを使用し、シアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料としてアルキル・シリル・イソシアネートを使用して低誘電率シリコン系絶縁膜を生成する場合を示す。

【0020】図2において、1は反応室である。2は供給管Aであって、第3種アミンのガスを導入する管である。

【0021】3は供給管Bであって、テトラ・イソシアネート・シランの蒸気を運ぶための窒素ガス(キャリアガス)を導入する管である。4は排気管である。

group directly or using the carrier gas, it introduces vapor into reaction chamber due to gas. Or, both parties of silicon-based starting material and third kind amine which possesses the cyanate group and alkyl group or liquid of one side are introduced into the reaction chamber directly. And, it reacts with third kind amine which is supplied from the supply pipe A(2) and is supplied from supply pipe B(3) cyanate group and silicon-based starting material which possesses alkyl group in reaction chamber 1, reaction product 7 is formed. And reaction product 7 being accumulated in substrate 5, silicon-based insulating film 6 of low dielectric constant is formed at low temperature.

[0017] According to this invention, insulating film of low dielectric constant which does not include the hydrogen which has reactivity which takes in OH group and OH group can be formed at low temperature. In addition, low dielectric constant silicon-based insulating film which does not have oxygen plasma resistance or moisture absorption can be formed.

[0018]

[Embodiment of Invention] Silicon dioxide thin film which includes methyl group with low temperature of deposition temperature 100°C extent according to this invention, making use of ambient pressure hot wall type CVD equipment can be accumulated. You verified that it can change to 30% by Auger electron spectroscopy with the insulating film of silicon dioxide type which is formed by method of this invention, as for carbon in membrane vis-a-vis silicon. In addition, methyl group in membrane verified that it has connected with silicon from measurement result of Fourier transform infrared spectroscopy, (Figure 7 reference). In addition it verified that dielectric constant is approximately 3.5 from electrical capacity measurement. In addition, according to this invention it can decrease to 3.2 the dielectric constant silicon-based insulating film which is accumulated with method of this invention with fluorine treatment in membrane which cyanate group in membrane removal* is substituted.

[0019] Embodiment is explained below. Figure 2 is embodiment 1 of this invention. You use tri-methyl amine or other amine type gas as 3rd kind amine, using alkyl-silyl-isocyanate as the silicon-based starting material which possesses cyanate group and alkyl group, you show case where it forms low dielectric constant silicon-based insulating film.

[0020] In Figure 2, 1 is reaction chamber. 2 being a supply pipe A, is tube which introduces gas of the 3rd kind amine.

[0021] 3 being a supply pipe B, is tube which introduces nitrogen gas (carrier gas) in order to carry vapor of tetra-isocyanate-silane. 4 is degassing tube.

【0022】5は基板である。11は流量制御装置であって、アミン系ガスの流量を調整するものである。12は流量制御装置であって、アルキル・シリル・イソシアネート・シランの蒸気を運ぶキャリアガスの流量を調整する管である。

【0023】13, 14は供給管A(2)のバルブである。15, 16, 17は供給管B(3)のバルブである。22は液体のアルキル・シリル・イソシアネートであって、容器に入っているものである。

【0024】23, 24はヒータである。図2の構成において、第3種アミン系ガスは供給管A(2)により直接反応室1に導入される。その流量は流量制御装置11により制御される。また、供給管B(3)よりキャリアガスが導入され、液体のアルキル・シリル・イソシアネート中を通り、アルキル・シリル・イソシアネートの蒸気とともに反応室1に導入される。その流量は流量制御装置11により制御される。反応室1において、常圧もしくは減圧状態で、アミン系ガスとアルキル・シリル・イソシアネートの蒸気が反応して熱分解され、二酸化シリコン膜が基板5に堆積される。

【0025】図3は本発明の実施の形態2である。図3はテトラ・イソシアネート・シランとアルキル・シリル・イソシアネートの混合ガスをアミン系ガスと反応させることにより低誘電率のシリコン系絶縁膜を生成する場合を示すものである。

【0026】図3において、1は反応室である。2は供給管Aであって、第3種アミンのガスを導入する管である。

【0027】3は供給管Bであって、テトラ・イソシアネート・シランの蒸気を運ぶための窒素ガス(キャリアガス)を導入する管である。4は供給管Cであって、アルキル・シリル・イソシアネート22の蒸気を運ぶための窒素ガス(キャリアガス)を導入する管である。

【0028】5は基板である。11は流量制御装置であって、アミン系ガスの流量を調整するものである。12は流量制御装置であって、テトラ・イソシアネート・シランの蒸気を運ぶキャリアガス(窒素ガス)の流量を調整する管である。

【0029】12'は流量制御装置であって、アルキル・シリル・イソシアネートの蒸気を運ぶキャリアガス(窒素ガス)の流量を調整する管である。13, 14は供給管A(2)のバルブである。

【0030】15, 16, 17は供給管B(3)のバルブである。18, 19, 19'は供給管C(4)のバルブである。21は液体のテトラ・イソシアネート・シランであって、容器に入っているものである。

[0022] 5 is substrate. 11 being a flow control equipment, is something which adjusts flow of the amine type gas. 12 being a flow control equipment, is tube which adjusts flow of the carrier gas which carries vapor of alkyl * silyl * isocyanate * silane.

[0023] 13, 14 is valve of supply pipe A(2). 15, 16, 17 is valve of supply pipe B(3). 22 being a alkyl * silyl * isocyanate of liquid, is something which has entered into container.

[0024] 23, 24 is heater. At time of constituting Figure 2, 3rd kind amine type gas is introduced into reaction chamber 1 directly by supply pipe A(2). flow is controlled by flow control equipment 11. In addition, carrier gas is introduced from supply pipe B(3), passes through the alkyl * silyl * isocyanate of liquid, with vapor of alkyl * silyl * isocyanate is introduced into the reaction chamber 1. flow is controlled by flow control equipment 11. In reaction chamber 1, with ambient pressure or vacuum state, vapor of amine type gas and the alkyl * silyl * isocyanate reacting, thermal decomposition it is done, silicon dioxide film is accumulated in the substrate 5.

[0025] Figure 3 is embodiment 2 of this invention. Figure 3 is something which shows case where silicon-based insulating film of the low dielectric constant is formed mixed gas of tetra * isocyanate * silane and alkyl * silyl * isocyanate by reacting with the amine type gas.

[0026] In Figure 3, 1 is reaction chamber. 2 being a supply pipe A, is tube which introduces gas of the 3rd kind amine.

[0027] 3 being a supply pipe B, is tube which introduces nitrogen gas (carrier gas) in order to carry vapor of tetra * isocyanate * silane. 4 being a supply pipe C, is tube which introduces nitrogen gas (carrier gas) in order to carry vapor of alkyl * silyl * isocyanate 22.

[0028] 5 is substrate. 11 being a flow control equipment, is something which adjusts flow of the amine type gas. 12 being a flow control equipment, is tube which adjusts flow of the carrier gas (nitrogen gas) which carries vapor of tetra * isocyanate * silane.

[0029] 12' being a flow control equipment, is tube which adjusts flow of the carrier gas (nitrogen gas) which carries vapor of alkyl * silyl * isocyanate. 13, 14 is valve of supply pipe A(2).

[0030] 15, 16, 17 is valve of supply pipe B(3). 18, 19, 19' is valve of supply pipe C(4). 21 being a tetra * isocyanate * silane of liquid, is something which has entered into container.

【0031】22は液体のアルキル・シリル・イソシアネートであって、容器に入っているものである。23、24はヒータである。

【0032】34は排気管である。図3の構成において、第3種アミン系ガスは供給管A(2)により直接反応室1に導入される。その流量は流量制御装置11により制御される。

【0033】また、供給管B(3)よりキャリアガス(窒素ガス)が導入され、流量が流量制御装置12により制御され、液体のテトラ・イソシアネート・シラン21の中を通り、テトラ・イソシアネート・シラン21の蒸気とともに反応室1に導入される。

【0034】また、供給管C(4)よりキャリアガス(窒素ガス)が導入され、流量が流量制御装置12'により制御され、液体のアルキル・シリル・イソシアネート中を通り、アルキル・シリル・イソシアネート22の蒸気とともに反応室1に導入される。

【0035】反応室1において、アミン系ガスとテトラ・イソシアネート・シランとアルキル・シリル・イソシアネートの混合ガスが反応し、低誘電率の二酸化シリコン膜が基板5に堆積される。

【0036】この時の製膜条件は、アミン系ガスとしてトリ・メチルアミンの流量を30~45 sccm、テトラ・イソシアネート・シラン(TICS)の流量が0.007 sccm(窒素キャリアガス10 sccm)、アルキル・シリル・イソシアネート(ASIC)として $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NCO})_3$ (メチル・シリル・イソシアネート)を使用した時の $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NCO})_3$ の流量が0.052 sccm(窒素キャリアガス20 sccm)、あるいはASICとして $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{NCO})_2$ (ジメチル・シリル・イソシアネート)を使用した時の $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{NCO})_2$ の流量が0.13 sccm(窒素キャリアガス20 sccm)である。

【0037】本発明の実施の形態を含めて圧力は全て常圧(約1気圧)である。図4は本発明の実施の形態3であって、アミン系原料としてトリ・エチルアミン等の液体の第3種アミンを使用し、シアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料としてアルキル・シリル・イソシアネートを使用する場合の製造方法を示す。

【0038】図4において、1は反応室である。2は供給管Aであって、液体のアミン系原料の蒸気を運ぶための窒素ガス(キャリアガス)を導入する管である。

【0039】3は供給管Bであって、アルキル・シリル・イソシアネートの蒸気を運ぶための窒素ガス(キャリアガス)を導入する管である。5は基板である。

[0031] 22 being a alkyl * silyl * isocyanate of liquid, is something which has entered into container. 23, 24 is heater.

[0032] 34 is degassing tube. At time of constituting Figure 3, 3rd kind amine type gas is introduced into reaction chamber 1 directly by supply pipe A(2). flow is controlled by flow control equipment 11.

[0033] In addition, carrier gas (nitrogen gas) is introduced from supply pipe B(3), flow is controlled by flow control equipment 12, passes through tetra * isocyanate * silane 21 of liquid, with the vapor of tetra * isocyanate * silane 21 is introduced into reaction chamber 1.

[0034] In addition, carrier gas (nitrogen gas) is introduced from supply pipe C(4), flow is controlled by flow control equipment 12', passes through alkyl * silyl * isocyanate of liquid, with the vapor of alkyl * silyl * isocyanate 22 is introduced into reaction chamber 1.

[0035] In reaction chamber 1, mixed gas of amine type gas and tetra * isocyanate * silane and alkyl * silyl * isocyanate reacts, silicon dioxide film of low dielectric constant is accumulated in substrate 5.

[0036] As for film manufacture condition of this time, as amine type gas when using $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{NCO})_2$ (dimethyl * silyl * diisocyanate) the flow of 30 to 45 sccm, tetra * isocyanate * silane (TICS) when using $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NCO})_3$ (methyl * silyl * isocyanate) as 0.007 sccm (nitrogen carrier gas 10 sccm), alkyl * silyl * isocyanate (ASIC), flow of the $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NCO})_3$ with flow of tri * methylamine as 0.052 sccm (nitrogen carrier 20 sccm), or ASIC, flow of $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{NCO})_2$ is 0.13 sccm (nitrogen carrier gas 20 sccm).

[0037] Including embodiment of this invention, pressure is all a ambient pressure (Approximately 1 atmosphere). Figure 4 being a embodiment 3 of this invention, uses 3rd kind amine of tri * ethylamine or other liquid as amine raw material, shows manufacturing method when alkyl * silyl * isocyanate is used as the silicon-based starting material which possesses cyanate group and alkyl group.

[0038] In Figure 4, 1 is reaction chamber. 2 being a supply pipe A, is tube which introduces nitrogen gas (carrier gas) in order to carry vapor of amine raw material of liquid.

[0039] 3 being a supply pipe B, is tube which introduces nitrogen gas (carrier gas) in order to carry vapor of alkyl * silyl * isocyanate. 5 is substrate.

【0040】11は流量制御装置であって、アミン系原料のキャリアガス（窒素ガス）の流量を調整するものである。12は流量制御装置であって、アルキル・シリル・イソシアネートの窒素ガス（キャリアガス）の流量を調整するものである。

【0041】13, 14, 15は供給管A(2)のバルブである。16, 17, 18は供給管B(3)のバルブである。20は液体のアミン系原料であって、例えば、トリ・エチルアミンである。

【0042】21はアルキル・シリル・イソシアネートである。23, 24はヒータである。34は排気管である。

【0043】図4の構成において、窒素ガスが供給管A(2)から供給され、流量制御装置11で流量を制御されてアミン系原料20の中を通り、アミン系ガスの蒸気とともに反応室に導入される。|

【0044】供給管B(3)よりキャリアガスが導入され、流量が流量制御装置12により制御され、液体のアルキル・シリル・イソシアネート21の中を通り、アルキル・シリル・イソシアネート21の蒸気とともに反応室1に導入される。|

【0045】反応室1において、アミン系原料の蒸気とアルキル・シリル・イソシアネートの蒸気が反応し、低誘電率の二酸化シリコン膜が基板5の上に堆積される。図5は本発明の実施の形態4であって、アミン系原料としてトリ・エチル・アミン等の液体の第3種アミンを使用し、シアネート基とアルキル基を有するシリコン系原料としてテトラ・イソシアネート・シランとアルキル・シリル・イソシアネートの混合ガスを使用する場合の製造方法を示す。

【0046】図5において、1は反応室である。2は供給管Aであって、液体の第3種アミンのキャリアガス（窒素ガス）を導入する管である。

【0047】3は供給管Bであって、テトラ・イソシアネート・シランのキャリアガス（窒素ガス）を導入する管である。4は供給管Cであって、アルキル・シリル・イソシアネート22の蒸気を運ぶためのキャリアガス（窒素ガス）を導入する管である。

【0048】5は基板である。11は流量制御装置であって、アミン系原料のキャリアガス（窒素ガス）の流量を調整するものである。

【0049】12は流量制御装置であって、テトラ・イソシアネート・シランのキャリアガス（窒素ガス）の流

[0040] 11 being a flow control equipment, is something which adjusts flow of the carrier gas (nitrogen gas) of amine raw material. 12 being a flow control equipment, is something which adjusts flow of the nitrogen gas (carrier gas) of alkyl * silyl * isocyanate.

[0041] 13, 14, 15 is valve of supply pipe A(2). 16, 17, 18 is valve of supply pipe B(3). 20 being a amine raw material of liquid, is for example, tri * ethylamine.

[0042] 21 is alkyl * silyl * isocyanate. 23, 24 is heater. 34 is de gassing tube.

[0043] At time of constituting Figure 4, nitrogen gas is supplied from the supply pipe A(2), is controlled flow with flow control equipment 11 and passes through the amine raw material 20, with vapor of amine type gas is introduced into reaction chamber.

[0044] Carrier gas is introduced from supply pipe B(3), flow is controlled by the flow control equipment 12, passes through alkyl * silyl * isocyanate 21 of liquid, with vapor of the alkyl * silyl * isocyanate 21 is introduced into reaction chamber 1.

[0045] In reaction chamber 1, vapor of amine raw material and vapor of alkyl * silyl * isocyanate react, the silicon dioxide film of low dielectric constant is accumulated on substrate 5. Figure 5 being an embodiment 4 of this invention, uses 3rd kind amine of the tri * ethyl * amine or other liquid as amine raw material, shows manufacturing method when mixed gas of tetra * isocyanate * silane and the alkyl * silyl * isocyanate is used as silicon-based starting material which possesses cyanate group and the alkyl group.

[0046] In Figure 5, 1 is reaction chamber. 2 being a supply pipe A, is tube which introduces carrier gas (nitrogen gas) of the 3rd kind amine of liquid.

[0047] 3 being a supply pipe B, is tube which introduces carrier gas (nitrogen gas) of the tetra * isocyanate * silane. 4 being a supply pipe C, is tube which introduces carrier gas (nitrogen gas) in order to carry vapor of alkyl * silyl * isocyanate 22.

[0048] 5 is substrate. 11 being a flow control equipment, is something which adjusts flow of the carrier gas (nitrogen gas) of amine raw material.

[0049] 12 being a flow control equipment, is tube which adjusts flow of the carrier gas (nitrogen gas) of tetra * isocyanate *

量を調整する管である。12' は流量制御装置であって、アルキル・シリル・イソシアネートのキャリアガス（窒素ガス）の流量を調整する管である。

【0050】13, 14, 15は供給管A(2)のバルブである。16, 17, 18は供給管B(3)のバルブである。19, 19', 19" は供給管C(4)のバルブである。

【0051】21は液体のテトラ・イソシアネート・シランであって、容器に入っているものである。22は液体のアルキル・シリル・イソシアネートであって、容器に入っているものである。

【0052】23, 24はヒータである。34は排気管である。図5の構成において、第3種アミン系原料のキャリアガス（窒素ガス）が供給管A(2)により導入され、流量制御装置11で流量制御されてアミン系原料20（例えば、トリ・エチルアミン等）の中を通り、アミン系原料の蒸気とともに反応室1に導入される。

【0053】また、供給管B(3)よりキャリアガス（窒素ガス）が導入され、流量が流量制御装置12により制御され、液体のテトラ・イソシアネート・シラン21の中を通り、テトラ・イソシアネート・シラン21の蒸気とともに反応室1に導入される。

【0054】また、供給管C(4)よりキャリアガス（窒素ガス）が導入され、流量が流量制御装置12'により制御され、液体のアルキル・シリル・イソシアネート22中を通り、アルキル・シリル・イソシアネートの蒸気とともに反応室1に導入される。

【0055】反応室1において、アミン系ガス、およびテトラ・イソシアネート・シランとアルキル・シリル・イソシアネートの混合ガスとが反応し、低誘電率の二酸化シリコン膜が基板5に堆積される。

【0056】この時の製膜条件は、アミン系原料の流量は5~10 sccm（窒素キャリアガス50~10 sccm）、TICSは0.007 sccm（窒素キャリアガスは10 sccm）、ASICとして $\text{Si(CH}_3\text{)(NCO)}_3$ を使用するとき、 $\text{Si(CH}_3\text{)(NCO)}_3$ の流量は0.052 sccm（窒素キャリアガス20 sccm）である。あるいはASICとして $\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{(NCO)}_2$ を使用する時、 $\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{(NCO)}_2$ の流量は0.125 sccm（窒素キャリアガスは20 sccm）である。

【0057】上記の実施の形態において、ガスの混合比率の成膜条件を変更することにより、シリコン系絶縁膜に残留するシアネート基の量を調整することができる。例えば、 $\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{(NCO)}_2$ と $\text{N(CH}_3\text{)}$

silane. 12' being a flow control equipment, is tube which adjusts flow of the carrier gas (nitrogen gas) of alkyl * silyl * isocyanate.

[0050] 13,14,15 is valve of supply pipe A(2). 16,17,18 is valve of supply pipe B(3). 19,19' and it is 19" a valve of supply pipe C(4).

[0051] 21 being a tetra * isocyanate * silane of liquid, is something which has entered into container. 22 being a alkyl * silyl * isocyanate of liquid, is something which has entered into container.

[0052] 23,24 is heater. 34 is degassing tube. At time of constituting Figure 5, carrier gas (nitrogen gas) of 3rd kind amine raw material it is introduced by supply pipe A(2), flow control is done with flow control equipment 11 and passes through amine raw material 20 (Such as for example, tri * ethylamine), with vapor of amine raw material is introduced into reaction chamber 1.

[0053] In addition, carrier gas (nitrogen gas) is introduced from supply pipe B(3), flow is controlled by flow control equipment 12, passes through tetra * isocyanate * silane 21 of liquid, with the vapor of tetra * isocyanate * silane 21 is introduced into reaction chamber 1.

[0054] In addition, carrier gas (nitrogen gas) is introduced from supply pipe C(4), flow is controlled by flow control equipment 12', passes through alkyl * silyl * isocyanate 22 of liquid, with the vapor of alkyl * silyl * isocyanate is introduced into reaction chamber 1.

[0055] In reaction chamber 1, react with amine type gas, and tetra * isocyanate * silane and mixed gas of the alkyl * silyl * isocyanate, silicon dioxide film of low dielectric constant is accumulated in substrate 5.

[0056] As for film manufacture condition of this time, as for flow of amine raw material as for the 5 to 10 sccm (nitrogen carrier gas 50 to 10 sccm), TICS when using $\text{Si(CH}_3\text{)(NCO)}_3$ 0.007 sccm (As for nitrogen carrier gas 10 sccm), as ASIC, as for the flow of $\text{Si(CH}_3\text{)(NCO)}_3$ it is a 0.052 sccm (nitrogen carrier gas 20 sccm). Or when using $\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{(NCO)}_2$ as ASIC, flow of $\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{(NCO)}_2$ is the 0.125 sccm (As for nitrogen carrier gas 20 sccm).

[0057] Quantity of cyanate group which remains in silicon-based insulating film in the above-mentioned embodiment, by modifying proportion or other film formation condition of gas, can be adjusted. Quantity of cyanate group which remains in

3の流量比を最適条件からずらすことにより二酸化シリコン絶縁膜に残留するシアネート基の量を調整することができる。あるいは、 $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NCO})_3$ を使用してもシアネート基(NCO)を残留させることができる。

【0058】図6は本発明の弗化処理を行うための装置構成を示す。図6において、1は反応室である。

【0059】2は供給管Aであって、全体の流量調整用窒素ガスを導入する管である。3は供給管Bであって、弗化処理のための蒸気を運ぶためのキャリアガス(窒素ガス)を導入する管である。

【0060】5は基板である。11は流量制御装置であって、流量調整用窒素ガスの流量を調整するものである。

【0061】12は流量制御装置であって、弗化処理のための材料の蒸気を運ぶキャリアガス(窒素ガス)の流量を調整する管である。13、14は供給管A(2)のバルブである。

【0062】15、16、17は供給管B(3)のバルブである。25はHF溶液又は弗化アシルである。13、14は供給管Aのバルブである。

【0063】15、16、17は供給Bのバルブである。23、24はヒータである。4は排気管である。

【0064】図6の構成において、全体の流量を調整するための窒素ガス(流量調整用窒素ガス)が供給管A(2)の流量制御装置11により制御されて反応室に導入される。また、供給管B(3)よりキャリアガス(窒素ガス)が流量制御装置12により流量を調整されて、HF溶液又は弗化アシル25中を通り、HF溶液又は弗化アシル25の蒸気とともに反応室1に導入される。反応室1において、この弗化処理により基板5に堆積された二酸化シリコン膜中のシアネート基を置換もしくは除去することができる。このようにして二酸化シリコン膜の比誘電率を3.2まで低下させることができる。

【0065】処理条件は、温度が150~200°Cであり、弗酸または弗化アシルの蒸気を運ぶ窒素ガスの流量は5 sccm、流量調整用窒素ガスは195 sccmである。また、弗酸もしくは弗化アシルの液体の温度は21°Cである。

【0066】図7は本発明の方法で製造した低誘電率二酸化シリコン絶縁膜のフーリエ変換赤外吸収波形である。 $\text{Si}-\text{CH}_3$ の結合が存在を示す吸収があり、本発明の方法で堆積した低誘電率シリコン酸化膜に $\text{Si}-\text{CH}$ の結合が存在することが示されている。

silicon dioxide insulating film by shifting the flow ratio of for example, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{NCO})_2$ and $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ from optimum condition can be adjusted. Or, using $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{NCO})_3$, cyanate group (NCO) it can remain.

[0058] Figure 6 shows equipment configuration in order to do fluoridation treatment of the this invention. In Figure 6, 1 is reaction chamber.

[0059] 2 being a supply pipe A, is tube which introduces nitrogen gas for the flow adjustment of entirety. 3 being a supply pipe B, is tube which introduces gas (nitrogen gas) in order to carry vapor for fluoridation treatment.

[0060] 5 is substrate. 11 being a flow control equipment, is something which adjusts flow of the nitrogen gas for flow adjustment.

[0061] 12 being a flow control equipment, is tube which adjusts flow of the carrier gas (nitrogen gas) which carries vapor of material for fluoridation treatment. 13, 14 is valve of supply pipe A(2).

[0062] 15, 16, 17 is valve of supply pipe B(3). 25 is HF solution or fluoridation acyl. 13, 14 is valve of supply pipe A.

[0063] 15, 16, 17 is valve of supply B. 23, 24 is heater. 4 is degassing tube.

[0064] At time of constituting Figure 6, nitrogen gas (nitrogen gas for flow adjustment) in order to adjust the flow of entirety being controlled by flow control equipment 11 of supply pipe A(2), it is introduced into reaction chamber. In addition, carrier gas (nitrogen gas) being adjusted flow from supply pipe B(3) by the flow control equipment 12, it passes through HF solution or fluoridation acyl 25, with the vapor of HF solution or fluoridation acyl 25 is introduced into reaction chamber 1. And it can substitute or can remove cyanate group in silicon dioxide film which is accumulated in substrate 5 in reaction chamber 1, by this fluoridation treatment. dielectric constant of silicon dioxide film it can decrease to 3.2 this way.

[0065] As for processing condition, temperature is 150 to 200 °C, as for flow of the nitrogen gas which carries vapor of hydrofluoric acid or fluoridation acyl as for nitrogen gas for 5 sccm, flow adjustment is 195 sccm. In addition, temperature of liquid of hydrofluoric acid or fluoridation acyl is 21 °C.

[0066] Figure 7 is Fourier transform infrared absorption waveform of low dielectric constant silicon dioxide insulating film which is produced with method of this invention. There is absorption where connection of Si - CH₃ shows existence, connection of Si - CH existing in low dielectric constant

【0067】以上説明したように、本発明によれば、アルキル・アミン系の原料の強い分極性を利用して、アルキル・シリル・イソシアネートを 100°C 程度の低温で熱分解でき、メチル基を含む低誘電率の二酸化シリコン膜等のシリコン系絶縁膜を堆積することができる。そして、その堆積膜は、強いC-H結合のために堆積中にOH基をほとんど含むことがない。従って、集積回路装置に使用した時に集積回路装置の動作を不安定にすることがない。

【0068】また、前述したように、本発明は成膜条件を制御する等で堆積したシリコン系絶縁膜に残留するシアネート基を制御できる。そのため、そのようにして残留させたシアネート基を弗素に置換することにより低誘電率の耐酸素プラズマ性を有するシリコン系絶縁膜を得ることができる。その際に、 SiOF と Si-CH_3 の両方の効果を制御して低誘電率の絶縁膜を得るようにしているので、柔軟で効果的な誘電率制御および耐酸素プラズマ性の制御を行うことができる。

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、OH基およびOH基を取り込む水素を含まない低誘電率の絶縁膜を低温形成することができる。また、耐酸素プラズマ性および吸湿性のない低誘電率シリコン系絶縁膜を形成できる。そのため、集積回路装置に使用しても安定なシリコン系絶縁膜を製造できる。

【0070】さらに、成膜条件の変更、原料の選択によりシリコン系絶縁膜に残留するシアネート基の量を制御できるので、誘電率制御および耐酸素プラズマ性の制御を容易に行うことができ、さらに、堆積膜に弗化处理を行うことにより誘電率制御および耐酸素プラズマ性の制御をより柔軟に制御することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理説明図である。

silicon oxide film which is accumulated with method of this invention is shown.

[0067] As above explained, according to this invention, making use of polarizable starting material of alkyl * amine type is strong, alkyl * silyl * isocyanate thermal decomposition is possible with low temperature of 100°C extent, it can accumulate silicon dioxide film or other silicon-based insulating film of the low dielectric constant which includes methyl group. And, built up film are not times when because of strong C-H bond the OH group is included for most part while accumulating. Therefore, when using for integrated circuit equipment, there are not times when operation of integrated circuit equipment is designated as unstable.

[0068] In addition, as mentioned earlier, this invention controls film formation condition can control cyanate group which remains in silicon-based insulating film which such as is accumulated. Because of that, silicon-based insulating film which possesses oxygen plasma resistance of low dielectric constant that way remains by substituting cyanate group which in fluorine can be acquired. At that occasion, controlling effect of both of SiOF and the Si-CH_3 , because it has tried to obtain insulating film of low dielectric constant, it is possible effective dielectric constant to control with softening and to control oxygen plasma resistance.

[0069]

[Effects of the Invention] According to this invention, insulating film of low dielectric constant which does not include the hydrogen which takes in OH group and OH group can be formed at low temperature. In addition, low dielectric constant silicon-based insulating film which does not have oxygen plasma resistance or moisture absorption can be formed. Because of that, using for integrated circuit equipment, stability it can produce the silicon-based insulating film.

[0070] Furthermore, because quantity of cyanate group which remains in the silicon-based insulating film with modification of film formation condition and selection of the starting material can be controlled, also it is possible to be possible, dielectric constant to control and to control oxygen plasma resistance easily, to control from dielectric constant control and control of oxygen plasma resistance in softening furthermore, by doing fluorination treatment in built up film.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a principle explanatory diagram of this invention.

【図 2】 本発明の実施の形態 1 を示す図である。

[Figure 2] It is a figure which shows embodiment 1 of this invention.

【図 3】 本発明の実施の形態 2 を示す図である。

[Figure 3] It is a figure which shows embodiment 2 of this invention.

【図 4】 本発明の実施の形態 3 を示す図である。

[Figure 4] It is a figure which shows embodiment 3 of this invention.

【図 5】 本発明の実施の形態 4 を示す図である。

[Figure 5] It is a figure which shows embodiment 4 of this invention.

【図 6】 本発明の弗化処理の装置構成を示す図である。

[Figure 6] It is a figure which shows equipment configuration of fluoridation treatment of the invention.

【図 7】 本発明の低誘電率のシリコン系絶縁膜のフーリエ変換赤外吸収波形を示す図である。

[Figure 7] It is a figure which shows Fourier transform infrared absorption waveform of silicon-based insulating film of low dielectric constant of the invention.

【符号の説明】

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

1 : 反応室 (反応容器)

1: Reaction chamber (reactor)

2 : 供給管 A

2: Supply pipe A

3 : 供給管 B

3: Supply pipe B

4 : 排気管

4: Degassing tube

5 : 基板

5: Substrate

6 : シリコン系絶縁膜

6: Silicon-based insulating film

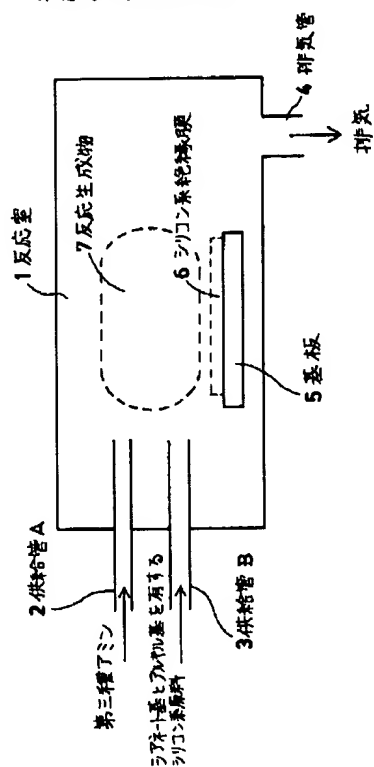
7 : 反応生成物

7: Reaction product

【図 1】

[Figure 1]

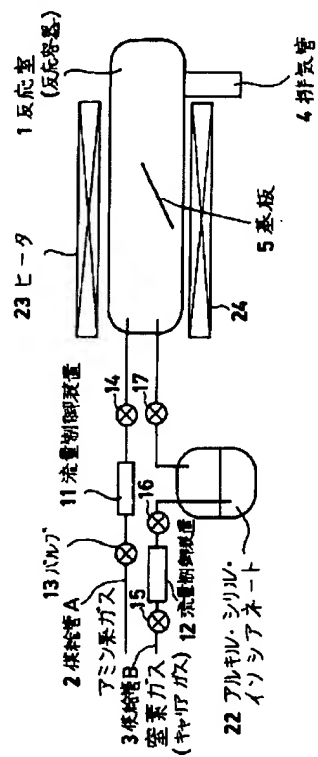
本発明の原理説明図



【図 2】

[Figure 2]

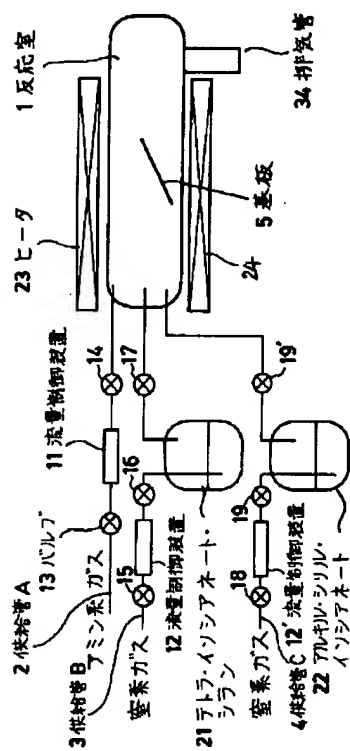
本発明の実施例の形態 1



【圖 3】

[Figure 3]

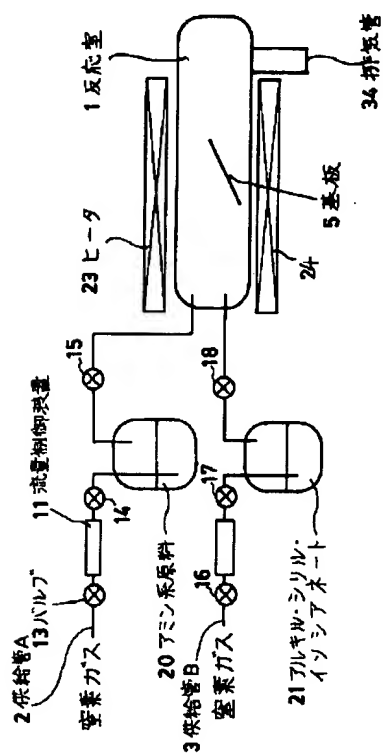
本発明の実施例の形態 2



【図4】

[Figure 4]

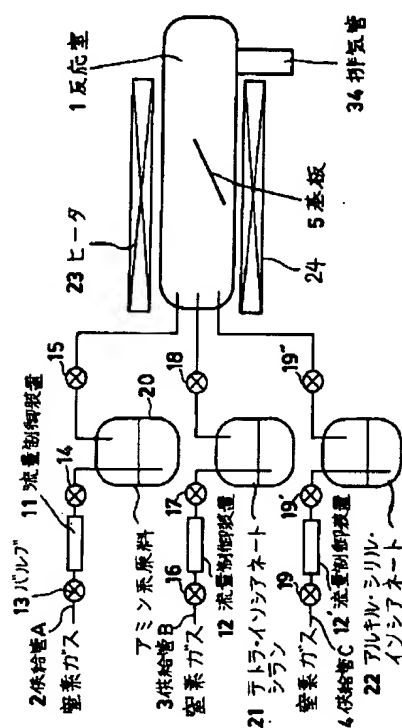
本発明の実施例の形態3



【図 5】

[Figure 5]

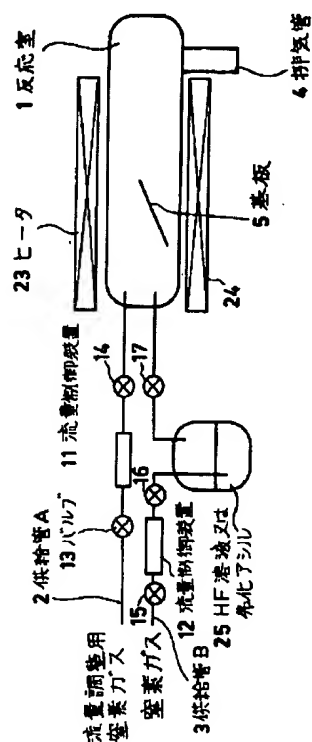
本発明の実施例の形態 4



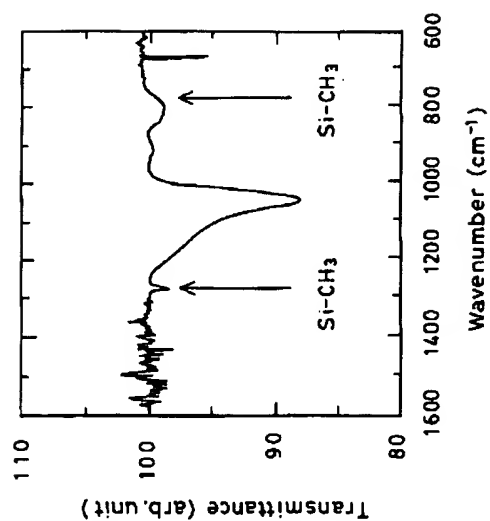
【図6】

[Figure 6]

本発明の弗化処理の装置構成



フーリエ変換赤外吸収波形



【圖 7】

[Figure 7]